

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-168719

(43) 公開日 平成8年(1996)7月2日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 5 D 3/00	D	7415-4F		
1/26	Z	7415-4F		
7/00	Z	7415-4F		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-313317

(22) 出願日 平成6年(1994)12月16日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 斉藤 篤志

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 宮川 一郎

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(54) 【発明の名称】 塗布方法

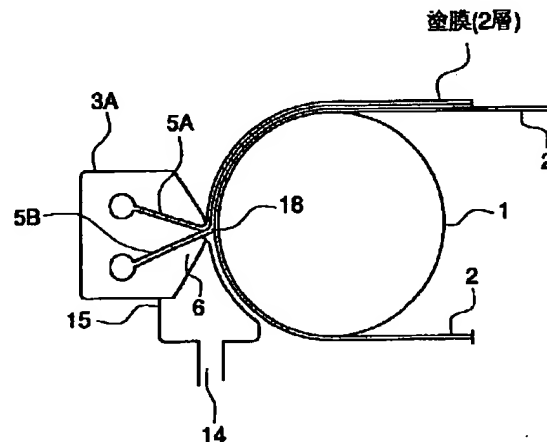
(57) 【要約】

【目的】 表面の平坦な支持体だけではなく、表面の平坦性の粗い支持体に対してもビード塗布方式による高速で安定した薄膜塗布が単層重層共に可能にする。また、重層塗布における各層の収縮バランスの良い塗布方法を確立する。

【構成】 塗布される面の中心線平均粗さRaが、 $Ra \geq 0.3 \mu m$ である支持体に対し塗布液を塗布する塗布方法において、前記塗布液物性が、支持体に対して塗布を行う速度である塗布速度  $U cm/sec$  と前記塗布液の粘度  $\mu P$  と該塗布液の表面張力  $\sigma dyne/cm$  とによって次式で定義される無次元数のキャピラリ数Caを満たすようにしたことを特徴とする塗布方法。

$$Ca = \mu \cdot U / \sigma \leq 0.3$$

更に2層以上の塗布液を重層塗布する場合に支持体に隣接して塗布される第1の塗布層の塗布液の粘度  $\mu$  及び表面張力が上記の関係を満たすようにしたことを特徴とする塗布方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 塗布される面の中心線平均粗さRaが、 $Ra \geq 0.3 \mu m$ である支持体に対し塗布液を塗布する塗布方法において、前記塗布液物性が、支持体に対して塗布を行う速度である塗布速度  $U cm/sec$  と前記塗布液の粘度  $\mu P$  と該塗布液の表面張力  $\sigma dyne/cm$  とによって次式のなかで定義される無次元数のキャピラリ数Caが次式を満たすようにしたことを特徴とする塗布方法。

$$Ca = \mu \cdot U / \sigma \leq 0.3$$

【請求項2】 塗布される面の中心線平均粗さRaが、 $Ra \geq 0.3 \mu m$ である支持体に対し、少なくとも2種類の塗布液を同時に重層塗布する塗布方法において、前記少なくとも2種類の塗布液のうち、支持体に隣接して塗布される第一の塗布液の物性が、支持体に対して塗布を行う速度である塗布速度  $U cm/sec$  と前記第一の塗布液の粘度  $\mu_1 P$  と該塗布液の表面張力  $\sigma_1 dyne/cm$  とによって次式のなかで定義される無次元数のキャピラリ数Ca<sub>1</sub>が次式を満たすようにしたことを特徴とする塗布方法。

$$Ca_1 = \mu_1 \cdot U / \sigma_1 \leq 0.3$$

【請求項3】 請求項2において、前記少なくとも2種類の塗布液のなかで隣接する塗布液のうち、前記支持体側に塗布される塗布液の方が高い表面張力を有するようにしたことを特徴とする塗布方法。

【請求項4】 請求項2又は請求項3において、前記支持体に隣接して塗布される第一の塗布液が固形分を有しない溶剤を用いたことを特徴とする塗布方法。

【請求項5】 請求項4において、前記支持体に隣接して塗布される第一の塗布液は前記第一の塗布液に隣接して塗布される塗布液が含有する溶剤と同じ溶剤であることを特徴とする塗布方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は表面が平坦でなくやや粗い支持体に塗布液を高速で薄膜塗布する塗布方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、ビード塗布方式については米国特許2,681,294号、同2,761,791号等に多くの特許が出願されている。ビード塗布方式はエクストルージョンコータヘッド又はスライドコータヘッドのコータリップの先端をバックアップローラに巻回されて搬送される支持体に近接させてクリヤランスを設け該クリヤランスに前記コータからの塗布液のビード（液溜り）を形成させながら前記支持体上に薄膜塗布がなされる。

【0003】 そして、薄膜塗布を更に薄くし高速で安定した塗布をさせるために該ビードの背面を減圧する方法がとられている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、表面の平坦な支持体に対してはこのような塗布方法により高速で安定

した薄膜塗布が可能であったが、表面の平坦性の粗い支持体に対しビード塗布方式を用いるときは平坦な支持体に対する塗布とは異なる挙動を示し薄膜塗布が困難になる。特に高速になればなるほど顕著である。

【0005】 いまでは、表面の平坦性の粗い支持体に対するビード塗布方式についての高速化の先行技術は無く、本発明はこのような表面の平坦性の粗い支持体に対しても高速薄膜塗布が安定して達成できる塗布方法を提供することを課題目的にする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 この目的は次の技術手段a項又はb項により達成される。

【0007】 (a) 塗布される面の中心線平均粗さRaが、 $Ra \geq 0.3 \mu m$ である支持体に対し塗布液を塗布する塗布方法において、前記塗布液物性が、支持体に対して塗布を行う速度である塗布速度  $U cm/sec$  と前記塗布液の粘度  $\mu P$  と該塗布液の表面張力  $\sigma dyne/cm$  とによって次式のなかで定義される無次元数のキャピラリ数Caが次式を満たすようにしたことを特徴とする塗布方法。

$$Ca = \mu \cdot U / \sigma \leq 0.3$$

(b) 塗布される面の中心線平均粗さRaが、 $Ra \geq 0.3 \mu m$ である支持体に対し、少なくとも2種類の塗布液を同時に重層塗布する塗布方法において、前記少なくとも2種類の塗布液のうち、支持体に隣接して塗布される第一の塗布液の物性が、支持体に対して塗布を行う速度である塗布速度  $U cm/sec$  と前記第一の塗布液の粘度  $\mu_1 P$  と該塗布液の表面張力  $\sigma_1 dyne/cm$  とによって次式のなかで定義される無次元数のキャピラリ数Ca<sub>1</sub>が次式を満たすようにしたことを特徴とする塗布方法。

$$Ca_1 = \mu_1 \cdot U / \sigma_1 \leq 0.3$$

$$Ca_1 = \mu_1 \cdot U / \sigma_1 \leq 0.3$$

## 【0011】

【作用】 塗布される支持体面の中心線平均粗さRaが、 $Ra \geq 0.3 \mu m$ のとき顕在化し特に $Ra \geq 0.4 \mu m$ のとき顕著な傾向を示す、ビード塗布方式における高速薄膜塗布が不可能とされていた領域においても、塗布速度  $U cm/sec$  を上げるに従い粘度  $\mu P$  を下げ、表面張力  $\sigma dyne/cm$  を上げることにより高速塗布が可能になることが本発明者の実験によってわかってきた。更に詳しくは次式で定義される無次元数のキャピラリ数Caを満たすようにすれば良いことが判明した。

$$Ca = \mu \cdot U / \sigma \leq 0.3$$

更に、前記Caは次式を満たすようにすればより好ましいことが判明した。

$$Ca = \mu \cdot U / \sigma \leq 0.2$$

また、支持体が前記同様な中心線平均粗さRaを持つとき、少なくとも2種類の塗布液を同時に重層塗布する塗布方法において、前記少なくとも2種類の塗布液のうち、支持体に隣接して塗布される第一の塗布液の物性が、支持体に対して塗布を行う速度である塗布速度  $U cm$

10

20

30

40

50

／secと前記第一の塗布液の粘度 $\mu_1$ Pと該塗布液の表面張力 $\sigma$ dyne/cmとによって次式のなかで定義される無次元数のキャピラリ数 $Ca_1$ が次式を満たすようにすればよいことが判明した。

$$【0014】Ca_1 = \mu_1 \cdot U / \sigma_1 \leq 0.3$$

更に、前記 $Ca_1$ は次式を満たすようにすればより好ましいことが判明した。

$$【0015】Ca_1 = \mu_1 \cdot U / \sigma_1 \leq 0.2$$

以上のように塗膜が単層構成であれ重層構成であれ、表面性の粗い支持体面に高速塗布を施す場合にはその支持体と接する塗布液物性を操作すれば良好な薄膜塗布が可能となることが明らかになったが、実際には表面張力よりも粘度のほうが選択幅が広く操作しやすい。

【0016】また、少なくとも2種類の塗布液を同時に重層塗布する塗布方法において、前記少なくとも2種類の塗布液のなかで隣接する塗布液のうち、支持体側に塗布される塗布液の方が低い表面張力となっている場合は上層側塗布膜の収縮が起こり易い傾向も判明した。したがって均一な重層同時塗布を実現するためには隣接する塗布液のうち、支持体側に塗布される塗布液の方が高い表面張力を有していることが好ましい。

【0017】以上のように塗膜が単層構成であれ、多層構成であれ、表面性の粗い支持体面に高速塗布を施すにはその支持体と接する塗布液物性を操作すれば良好な薄膜塗布が可能となることが明らかになったが、実際には塗膜の機能、性能からの制約や乾燥条件からの制約により塗布液の物性は安易に操作できない場合も多い。その場合、所望の塗布液を塗布する前に支持体表面性を平滑にするためのアレ・コートを行うのが一般的であるが、乾燥負荷の増大につながったり、また、それを回避するためには相当の薄膜のアレ・コートが要求され、かなりの難易度を伴う。そこで上記同時重層塗布技術を応用し、支持体と接する最下層として固形分を有しない溶剤層を追加することが有効である。その溶剤層は乾燥工程において蒸発し、乾燥後の塗膜としては所望のものとほぼ同等の塗膜が得られる。但し、乾燥後の塗膜中に最下層として追加した残留溶剤として存在し、塗膜性能に影響を及ぼすことがまれに起こり得る。その場合には追加する最下層に隣接する上層中に含有されている溶剤を最下層の溶剤層として用いることが好ましい。このようにすることにより、乾燥後の塗膜としては所望のものと何ら変わらない塗膜が効率良く生産できる。

【0018】ここでは適用される支持体とは、紙、プラスチック、金属等から成る支持体であり、材質は特に限定されない。

【0019】塗布方式については、特に限定されないが、エクストルージョン塗布方式、スライド塗布方式に代表されるようなコートへの送液流量によってのみ塗布膜厚が決定される塗布方式に対して好適である。

【0020】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されるものではない。

【0021】本発明の実施例に用いた塗布装置の概要を図1、図2、図3及び図4の各側面図に示す。

【0022】図1はエクストルージョン塗布方式の単層ビードコート、図2はその重層ビードコート、図3はスライド塗布方式の単層ビードコート、図4はその重層ビードコートの模式図である。

【0023】エクストルージョン塗布方式の単層ビードコートのコートヘッド3は図1に示すようにバックアップローラ1に巻回された支持体2に対してクリアランスを有して該単層ビードコートのコートヘッド3のコートリップ6を近接させて設けられ、該コートリップ6の近傍には塗布液の押し出し路（スリット）5の出口が設けられている。エクストルージョンによって押し出された塗布液は前記コートリップ6のところでビード（液溜り）18を生じながら速度Uで走行する支持体上に流延しながら塗布される。尚、ビード18の形成を安定させるために減圧室15と吸引口14が設けられている。

【0024】エクストルージョン塗布方式の重層ビードコートのコートヘッド3Aはその2層の場合を図2に示すように該コートヘッド3Aには塗布液の押し出し路（スリット）5A、5Bが設けられその出口のコートリップ6のところで2層のビード18が形成されながら支持体上に2層塗布される。ビード18の形成を安定させるために減圧室15と吸引口14が前述の単層の場合と同様に設けられている。押し出し路（スリット）を3本以上設けることにより更に多層の重層塗布を行うことができる。

【0025】勿論、重層ビードコートを有し塗布液の押し出し路（スリット）の1本のみを用い他の押し出し路を閉鎖することにより単層塗布することが可能である。

【0026】次にスライド塗布方式の塗布装置についてのべる。

【0027】スライド塗布方式の単層スライド型コートヘッド103には、図3に示すようにバックアップローラ1に巻回された支持体2に対してクリアランスを有して該単層スライド型コートヘッド103のコートリップ106が近接して設けられ、該コートリップ106の上方斜面には塗布液のスライド面104が形成され塗布液が供給されるスリット105からの塗布液が該スライド面104を流れ前記コートリップ106のところでビード（液溜り）18を生成しながら速度Uで走行する支持体上に塗布される。尚、ビード18の形成を安定させるために減圧室15と吸引口14が設けられている。

【0028】スライド塗布方式の重層スライド型コートヘッド103Aには、その2層の場合を図4に示すように、バックアップローラ1に巻回された支持体2に対してクリアランスを有して該重層スライド型コートヘッド103Aのコートリップ106が近接して設けられ、該コートリップ106の上方斜面には塗布液のスライド面104が形成

5

され、塗布液が供給される2本のスリット105A、105Bからの該塗布液が該スライド面104を重ねられて流れ、前記コータリップ106のところでビード（液溜り）18を生じながら速度Uで走行する支持体上に塗布される。尚、ビード18の形成を安定させるために減圧室15と吸引口14が設けられている。また、スリットを3本以上設けることにより更に多層の重層塗布を行うことができる。

【0029】勿論、重層ビードコータを用い塗布液の供給用スリットの1本のみを用い他のスリットを閉鎖することにより単層塗布することが可能である。

【0030】次に上記図1及び図2で説明した装置を用いて実施した本発明の塗布方法の実施例を示す。

【0031】実施例A

\*

6

\*図1の単層エクストルージョン型コータヘッド3を用い、支持体2とコータリップ6の先端とのクリアランスを100 $\mu$ mに設定し、ビード18の背部を-300mmH<sub>2</sub>Oに減圧した条件下で、塗布速度U、粘度 $\mu$ 、表面張力 $\sigma$ を変更しながら、即ち、キャピラリ数を変更しながら下記する表面粗さの異なる2種類の支持体①、②に塗布し塗布可能な薄膜限界を求めた。その結果を表1に示す。

【0032】支持体① Ra=0.2のポリエチレンテレフタレート支持体（平滑面）

10 支持体② Ra=0.5の紙支持体（粗面）

【0033】

【表1】

	塗布速度U [m/min]	粘度 $\mu$ [cP]	表面張力 $\sigma$ [dyne/cm]	キャピラリ数Ca[-]	支持体①に対する 薄膜限界[ $\mu$ m]	支持体②に対する 薄膜限界[ $\mu$ m]
比較例1	50	12	30	0.33	29	52
実施例1	"	"	35	0.29	29	32
" 2	"	10	30	0.28	25	28
" 3	"	7	"	0.19	20	20
比較例2	100	6	"	0.33	26	54
実施例4	"	4	"	0.22	20	23
" 5	"	3	"	0.17	19	18

【0034】表1の結果から明らかなように実施例1、2、3、4、5は所望の塗布速度50m/minや100m/minに対し、キャピラリ数Caを0.3以下と小さくすることにより、表面の粗い支持体②に対しても平滑な支持体①と同等の薄膜塗布が可能になった。しかし、比較例1、2に示すようにキャピラリ数Caが0.3を越えると支持体②への薄膜限界が異常に大きくなることわかる。またキャピラリ数Caが0.2以下になると薄膜限界が更に小さくなり良好となることがわかる。

【0035】実施例B

図2の二つの塗布液の押し出し路（スリット）5A、5Bを有する重層エクストルージョン型コータヘッド3Aを用い、支持体2とコータリップ6の先端とのクリアラ※

※ンスを100 $\mu$ mに設定し、ビード18の背部を-300mmH<sub>2</sub>Oに減圧し、上層側の膜厚を15 $\mu$ mに固定した条件下で、塗布速度U、粘度 $\mu$ 、表面張力 $\sigma$ を変更しながら、即ち、キャピラリ数を変更しながら下記する表面粗さの異なる2種類の支持体①、②に塗布し塗布可能な下層側の薄膜限界を求めた。その結果を表2に示す。

【0036】支持体① Ra=0.2のポリエチレンテレフタレート支持体（平滑面）

支持体② Ra=0.5のポリエチレンテレフタレート支持体（粗面）

【0037】

【表2】

7

8

	塗布速度U [m/min]	粘度[cP]		表面張力[dyn/cm]		キャピラリ数[-]		支持体①に対する下層	支持体 に対する下層
		下層 $\mu_1$	上層 $\mu_2$	下層 $\sigma_1$	上層 $\sigma_2$	下層Ca <sub>1</sub>	上層Ca <sub>2</sub>	薄膜限界[ $\mu\text{m}$ ]	薄膜限界[ $\mu\text{m}$ ]
比較例3	50	12	12	30	25	0.33	0.40	19	40
実施例6	"	"	"	35	"	0.29	"	19	22
" 7	"	10	"	30	"	0.28	"	15	17
" 8	"	7	"	"	"	0.19	"	9	9
比較例4	100	6	6	"	"	0.33	"	16	44
実施例9	"	4	"	"	"	0.22	"	10	11
" 10	"	3	"	"	"	0.17	"	9	9



【0038】表2の結果から明らかなように実施例6, 7, 8, 9, 10は所望の塗布速度50m/minや100m/minに対し、支持体と接する再下層のキャピラリ数Ca<sub>1</sub>を0.3以下と小さくすることにより、それより上層のキャピラリ数Ca<sub>2</sub>を0.3より大きく0.4とした場合でも、表面の粗い支持体②に対して平滑な支持体①と同等の薄膜塗布が可能になった。しかし、比較例3, 4に示すように、支持体と接する下層のキャピラリ数Ca<sub>1</sub>が0.3を越えると支持体②に対する薄膜限界が異常に大きくなることがわかる。

#### \*【0039】実施例C

図2の二つの塗布液の押し出し路（スリット）5A, 5Bを有する重層エクストルージョン型コータヘッド3Aを用い、Ra=0.5のポリエチレンテレフタレート支持体2に対し、該支持体2とコータリップ6のクリアランスを100 $\mu\text{m}$ に設定し、ビード18の背部を-300mmH<sub>2</sub>Oに減圧し、以下のように上下層の表面張力のバランスを変化させて塗布し比較した。その結果を表3に示す。

【0040】

#### \*【表3】

	塗布速度U [m/min]	粘度[cP]		表面張力[dyn/cm]		キャピラリ数[-]		塗布膜厚[ $\mu\text{m}$ ]	
		下層 $\mu_1$	上層 $\mu_2$	下層 $\sigma_1$	上層 $\sigma_2$	下層Ca <sub>1</sub>	上層Ca <sub>2</sub>	下層h <sub>1</sub>	上層h <sub>2</sub>
実施例11	100	3	6	25	30	0.17	0.40	10	15
" 12	"	"	"	30	25	0.20	0.33	"	"



$$\frac{\mu_2}{\mu_1} = \frac{V_a}{V_b} = 2$$

$$\frac{\mu_2}{\mu_1} = \frac{V_a}{V_b} = \frac{1}{2}$$

【0041】表3において、実施例11は下層の塗布液の表面張力 $\sigma_1$ が上層の塗布液の表面張力 $\sigma_2$ よりも小さく幅方向の端部の様子は図5の被塗布物の幅方向断面図に※50

※示すように上層塗膜の収縮が著しい。また、実施例12は下層と上層の各塗布液の表面張力の大きさが実施例11とは逆になっており図6の被塗布物の幅方向断面図に示す

ように下層塗膜と上層塗膜のバランスがよい安定した塗布である。このように、重層塗布においては隣接する層の上層塗膜よりも下層塗膜の方の表面張力が高いことが望ましい。

【0042】上記、表1、2、3において塗布速度 $U$ は $m/min$ の単位、粘度 $\mu$ 、 $\mu_1$ 、 $\mu_2$ はセンチポアズ(cP)の単位、表面張力 $\sigma$ 、 $\sigma_1$ 、 $\sigma_2$ は $dyne/cm$ で表してあるが、キャピラリ数 $Ca$ 、 $Ca_1$ 、 $Ca_2$ は $U$ を $cm/sec$ 、 $\mu$ 、 $\mu_1$ 、 $\mu_2$ をホアーズ(P)、 $\sigma$ 、 $\sigma_1$ 、 $\sigma_2$ を $dyne/cm$ の単位で算出したものである。

【0043】

【発明の効果】以上、本願発明請求項1記載の発明によれば、表面の平坦な支持体だけでなく、被塗布面が、中心線平均粗さが $0.3\mu m$ を越えるような粗い支持体の場合であっても、高速で安定し、かつ均一な薄膜塗布が可能である。

【0044】本願発明請求項2記載の発明によれば、被塗布面が、中心線平均粗さが $0.3\mu m$ を越えるような粗い場合に、複数の塗布層を形成する際、安定し、かつバランスのよい塗布層が形成できる。

【0045】本願発明請求項3記載の発明によれば、支持体側の塗布液の表面張力が大きいので、上層側の塗膜の収縮が生じにくくなり、塗布層の幅方向において、上層のみが収縮することによる不均一な塗布層の形成を防止することができ、生産性が向上する。

【0046】本願発明請求項4記載の発明によれば、最下層に塗布する塗布液に、固形分を有しない種類の物を

使用することにより、乾燥後の塗布層(塗膜)に所望の精度のものが得られる。

【0047】本願発明請求項5記載の発明によれば、最下層の塗布に使用する塗布液に、この最下層に隣接する層の塗布液の溶剤を用いるので、乾燥後に残留溶剤として残り、悪影響を及ぼすことがない。

【図面の簡単な説明】

【図1】エクストルージョン塗布方式の単層ビードコータの模式図。

10 【図2】エクストルージョン塗布方式の重層ビードコータの模式図。

【図3】スライド塗布方式の単層ビードコータの模式図。

【図4】スライド塗布方式の重層ビードコータの模式図。

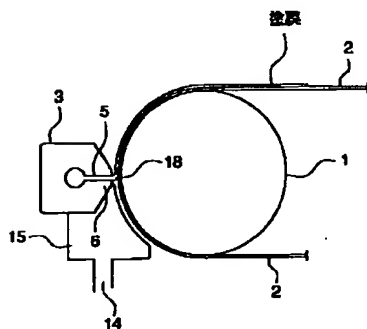
【図5】被塗布物の幅方向断面図。

【図6】被塗布物の幅方向断面図。

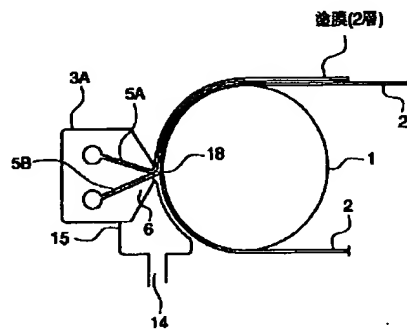
【符号の説明】

- 1 バックアップローラ
- 2 支持体
- 3, 3A, 103, 103A コータヘッド
- 5, 5A, 5B 塗布液の押し出し路(スリット)
- 6, 106 コータリップ
- 14 吸引口
- 15 減圧室
- 105, 105A, 105B スリット

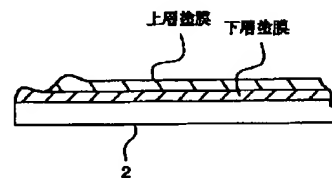
【図1】



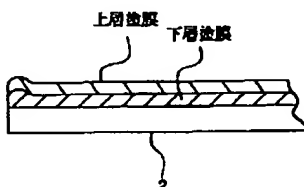
【図2】



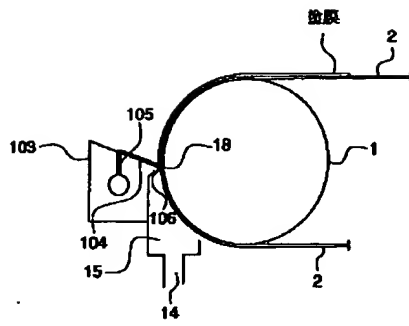
【図5】



【図6】



【図3】



【図4】

